

51

Int. Cl. 2:

G 09 F 9/00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 27 854 A 1

11

# Offenlegungsschrift 27 27 854

21

Aktenzeichen:

P 27 27 854.2

22

Anmeldetag:

21. 6. 77

43

Offenlegungstag:

12. 1. 78

30

Unionspriorität:

20 43 31

22. 6. 76 Frankreich 7618919

54

Bezeichnung:

Elektrolytanzeige-Zelle

71

Anmelder:

Commissariat a l'Energie Atomique, Paris

74

Vertreter:

Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Lamprecht, K., Dipl.-Ing.;  
Beetz jun., R., Dr.-Ing.; Heidrich, U., Dipl.-Phys., Rechtsanw.;  
Timpe, W., Dr.-Ing.; Siegfried, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

72

Erfinder:

Duchene, Jacques, Grenoble; Meyer, Robert,  
Saint Martin d'Heres (Frankreich)

DE 27 27 854 A 1

- 8 -

Ansprüche

1. Elektrolytanzeige-Zelle mit einem in einem Lösungsmittel gelöstes Metallsalz enthaltendem Elektrolyten, mit zwei parallelen Platten, deren eine mit einer halbdurchlässigen Elektrode bedeckt ist und deren andere eine Gegenelektrode trägt, wobei die Elektrode und die Gegenelektrode mit dem Plus- bzw. dem Minus-Pol einer Gleichspannungsquelle verbindbar sind mittels eines Umschalters, der jeden Pol mit jeder Elektrode verbinden kann, wobei die Anzeige durch Verbinden des Minus-Pols der Quelle mit der Elektrode und das Verschwinden oder Verlöschen durch Verbinden des Plus-Pols der Quelle mit der Elektrode erreicht ist,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Lösungsmittel ein organisches Lösungsmittel ist, und  
daß das Salz ein Silberhalogenid ist.
2. Zelle nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Halogenid ein Bromid oder ein Jodid ist.
3. Zelle nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Elektrolyt außerdem mindestens ein Trägersalz eines alkalischen Jodids oder alkalischen Bromids aufweist.
4. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Lösungsmittel ein Gemisch aus Azetonitril und Methyl-Alkohol ist.

709882/0749

ORIGINAL INSPECTED

2727854

BEETZ - LAMPRECHT - BEETZ  
8000 München 22 - Steinsdorfstr. 10  
TELEFON (089) 22 72 01 - 22 72 44 - 29 59 10  
Telex 522 048 - Telegramm Allpatent München

2

PATENTANWÄLTE  
Dipl.-Ing. R. BEETZ sen.  
Dipl.-Ing. K. LAMPRECHT  
Dr.-Ing. R. BEETZ jr.  
Dipl.-Phys. U. HEIDRICH  
auch Rechtsanwalt  
Dr.-Ing. W. TIMPE  
Dipl.-Ing. J. SIEGFRIED

410-27.038P

21. 6. 1977

COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE, 75752 Paris Cedex 15 Frankr.  
-----

### Elektrolytanzeige-Zelle

Die Erfindung betrifft eine Elektrolytanzeige-Zelle.

Eine Zelle einer Elektrolytanzeige weist im wesentlichen einen Elektrolyten auf, der zwischen zwei geeignet ausgebildeten Elektroden eingeschlossen ist, deren mindestens eine lichtdurchlässig ist. Der Elektrolyt enthält im allgemeinen ein Metallsalz. Eine Spannungsquelle legt die Elektroden an bestimmte Potentiale, um entweder durch elektrochemische Reduktion eine Metallschicht auf einer der Elektroden hervorzurufen, was die Anzeige eines Zeichens nach sich zieht oder andererseits die Wiederauflösung der Metallschicht hervorzurufen, was das Verschwinden des angezeigten Zeichens nach sich zieht.

709882/0749

410-(B5992.3)-MeS1

Bei einer Anzeigezelle dieser Art ist es wichtig, die Zusammensetzung des Elektrolyten während der gesamten Lebensdauer der Zelle konstant zu halten. Insbesondere muß die Konzentration der Metallionen im wesentlichen konstant bleiben, selbst im Fall einer geringen Abweichung zwischen der Auflösungszeit und der Niederschlagszeit der Metallschicht.

Diese Stabilität der Zusammensetzung des Elektrolyten ist schwierig zu erreichen, da neben den Hauptreaktionen der elektrochemischen Oxidation und der elektrochemischen Reduktion, die zum Niederschlagen und zum Auflösen der Metallschicht verwendet werden, wegen der Wirkung von elektrischen Überspannungen parasitäre Sekundärreaktionen auftreten, aufgrund deren stabile Körper entstehen, die nach und nach den Elektrolyten verunreinigen.

Um die Wirkung dieser Sekundärreaktionen zu vermeiden, wurden bisher diese Überspannungen sorgfältig überwacht, die am Ende der Auflösung der Metallschicht auftreten und wurden die Betriebszeiten überwacht, um die Auslöschspannung zu unterdrücken, sobald die Auflösung beendet ist.

Eine derartige Vorgehensweise beseitigt den Nachteil nicht in seiner Ursache. Es ist lediglich möglich, die Wirkungen zu dämpfen durch Herabsetzen der Wahrscheinlichkeit deren Auftretens. Darüber hinaus sind komplizierte Überwachungseinrichtungen der angelegten Spannungen um der Zeit erforderlich, weshalb dies keine zufriedenstellende Lösung darstellt.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, eine Elektrolyt-anzeige-Zelle anzugeben, bei der die Gefahr der Verschlechterung des Elektrolyten unterdrückt ist, ohne Vorsorgemaß-

- 7 -

4

nahmen am Ende der Auflösung durchführen zu müssen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Verwendung eines besonderen Elektrolyten erreicht, der eine Halogenverbindung bzw. ein Halogenid von Silber enthält.

Vorzugsweise ist das Silber-Halogenid ein Silber-Bromid oder -Jodid.

Vorzugsweise enthält der Elektrolyt außerdem ein Trägersalz, das ein alkalisches Jodid oder Bromid bzw. Jod- oder Bromsalz sein kann.

Silber-Bromid und Silber-Jodid werden bereits in Elektrolytanzeige-Zellen verwendet, jedoch unter vollkommen anderen Bedingungen. Bei derartigen Zellen (vgl. US-PS 3 245 313) erfolgt die Wiederauflösung nicht auf elektrochemischem Wege, sondern durch chemische Reaktion. Damit die auf der Elektrode niedergeschlagene Silberschicht verschwindet, wird diese von der Spannungsquelle isoliert oder abgetrennt, wobei die Zusammensetzung des Elektrolyten so gewählt ist, daß er oxidierende Eigenschaft besitzt. Die chemische Reaktion, die zwischen den Elektrolyten und dem Silber stattfindet, wirkt daher zum Wiederauflösen der Silberschicht. Deshalb kann gesagt werden, daß die den Elektrolyten bildende Lösung ein selbstabschaltendes oder selbstlöschendes Mittel ist.

Um eine derartige Lösung zu erhalten, muß das Lösungsmittel oxidierend sein. Im allgemeinen werden wäßrige Lösungsmittel verwendet, die ausreichend aktiv sind, um zur chemischen Wiederauflösung der Silberschicht zu führen.

Derartige Zellen haben zahlreiche Nachteile, insbesondere wegen der Reaktivität oder des Reaktionsvermögens

709882/0749

des Elektrolyten, weshalb in der Lösung Sekundärprodukte auftreten können, die die Lösung verunreinigen und die Lebensdauer begrenzen.

Bei der Erfindung wird die Verwendung von oxidierenden Lösungen vermieden und wird zu diesem Zweck ein organisches Lösungsmittel verwendet, das gegenüber dem niedergeschlagenen Silber inert ist. Darüber hinaus erfolgt bei der Erfindung die Wiederauflösung der Silberschicht auf elektrochemische Weise und nicht auf chemischem Wege. Wegen dieser besonderen Kombination der Verwendung eines geeigneten Salzes und einer elektrochemischen Auflösung kann die Verunreinigungsgefahr beseitigt werden, da, wie weiter unten näher erläutert wird, parasitäre Reaktionen, die am Ende der Wiederauflösungsperiode auftreten können, unter den Bedingungen der Erfindung reversibel sind, weil sich das Produkt dieser parasitären Reaktionen in seine Anfangsbestandteile wieder auf trennt. Die Zusammensetzung des Elektrolyten bleibt daher unverändert.

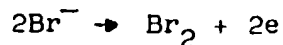
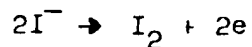
Die Erfindung wird anhand des in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert, deren einzige Figur schematisch einen Schnitt durch eine Elektrolytanzeige-Zelle zeigt.

In der Figur weist die dargestellte Zelle zwei parallele Platten 2, 4 auf, die von einem Abstandsstück 6 in Lage gehalten sind. Die eine Platte 2 ist mit einem halb lichtdurchlässigen leitenden Niederschlag bedeckt, der eine Elektrode 8 bildet, während die andere Platte 4 durch eine Gegenelektrode 10 bedeckt ist. Ein Elektrolyt 12 ist zwischen den Elektroden 8, 10 angeordnet. Eine Schicht 14 aus isolierendem Werkstoff oder Isolierstoff erlaubt die Auslegung alphanumerischer Zeichen. Die Elektrode 8 und die Gegenelektrode 10 sind mit einer Gleichspannungsquelle 16 über einen Zweifachumschalter 18 verbunden, der das Inver-

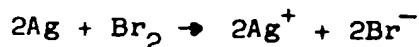
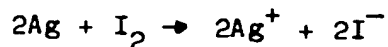
- 5 -  
6

tieren der Polaritäten der angelegten Spannungen ermöglicht.

Die parasitäre Sekundärreaktion, die am Ende der Auflösung einer Silberschicht auf einer Elektrode 8 auftreten kann, die auf positivem Potential liegt, erfolgt im allgemeinen dann, wenn die Überspannung höher als 600 mV gegenüber einer Elektrode aus Silber  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ist. Die Oxidation des Halogen-Anions entspricht folgender Reaktion, wenn Jodid oder Bromid verwendet ist:



Auf diese Weise kann am Ende der Auflösungsperiode Jod oder Brom im Elektrolyten auftreten. Gemäß dem wesentlichen Merkmal der Erfindung ist der verwendete Elektrolyt derart, daß die genannten Sekundärreaktionen im Fall von Halogenverbindungen reversibel sind, wobei diese Reversibilität doppelt ist. Sie ist einerseits elektrochemisch, da Jod oder Brom reduziert wird, wenn die aktive Elektrode von neuem negativ polarisiert ist während einer neuen Niederschlagsphase des Silbers derart, daß das Halogen aus der Lösung verschwindet, um wieder zu einem Halogenid-Anion zu werden. Sie ist andererseits auch chemischer Art, da dann, wenn die Zelle im Ruhezustand ist, das Jod oder das Brom in Elektrolyten mit dem Silber der niedergeschlagenen Schichten reagiert oder mit dem der Gegenelektrode, um wieder ein Halogenid-Anion zu ergeben, gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen:



- 8 -  
7

Wegen dieser doppelt reversiblen Eigenschaft dieser Reaktionen erfolgt auf diese Weise ein Selbstausgleich des Elektrolyten, der daher konstant oder ständig in seiner Anfangszusammensetzung regeneriert wird, selbst wenn die Auflösung der Silberschicht die Bildung von Jod oder Brom nach sich zieht.

Die bei der Erfindung verwendeten Lösungsmittel sind organischer Art. Derartige Lösungsmittel sind vorteilhaft, da sie

eine erhebliche Menge von Silbersalz und ggf. von alkalischem Trägersalz auflösen können,

chemisch inert sind gegenüber dem niedergeschlagenen Metall und dem die lichtdurchlässige Elektrode bildenden Werkstoff,

elektrochemisch stabil sind bei den üblichen Betriebsbedingungen der Zelle und daher nicht Reaktionen unterliegen, die eine irreversible Veränderung des Elektrolyten nach sich ziehen können,

den Ionen  $\text{Ag}^+$  eine ausreichende Beweglichkeit gewährleisten, damit hohe Umschaltgeschwindigkeiten möglich sind, selbst wenn die angelegten Spannungen in der Größenordnung von Volt liegen.

Unter den bei der Erfindung vorteilhaft zu verwendenden organischen Lösungsmitteln sind zu nennen Azetonitril, Methyl- oder Äthyl-Alkohol, eine Mischung aus Methyl-Alkohol oder Äthyl-Alkohol mit Azetonitril, Glyzerin, eine Mischung aus Propylenkarbonat und Azetonitril, Furfural, usw.

In Zusammenhang mit dem Metallsalz können als Träger-

709882/0749



salz alkalische Halogenverbindungen oder Halogenide verwendet werden, insbesondere Schwefeljodid und Bromjodid. Dadurch kann der Niederschlag eines Silberfilms auf der lichtdurchlässigen Elektrode mit einer Dicke einiger  $10 \text{ \AA}$  begünstigt werden, dessen Aufbau diskontinuierlich oder unterbrochen ist. Dieser Aufbau und diese Dicke geben einem derartigen Niederschlag zur Anwendung bei der Anzeige besonders geeignete optische Eigenschaften, insbesondere eine erhöhte Absorption und eine relativ geringe Reflexion. Derartige Trägersalze verbessern auch die Ionenleitung und erleichtern die Auflösung von Silbersalzen durch Komplexbildung von  $\text{Ag}^+$ -Ionen.

Selbstverständlich können inerte Pigmente derartigen Elektrolyten zugefügt werden, um den chromatischen Kontrast durch Erzeugung eines streuenden Hintergrunds zu verbessern, dessen Farbe gegenüber den angezeigten Motive oder Zeichen absticht oder kontrastiert. Derartige Pigmente können Titanoxid  $\text{TiO}_2$  oder Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sein.

Im folgenden werden als Beispiele zwei Elektrolyt-Zusammensetzungen sowie deren Betriebsbedingungen angegeben:

#### Beispiel 1

##### a) Elektrolyt:

Lösungsmittel:  $1/3$  Azetonitril,  $2/3$  Methyl-Alkohol;

Salze:           40 g/l  $\text{AgI}$ ,  
                 240 g/l  $\text{NaI}$ .

##### b) Betriebsbedingungen:

Dicke des Elektrolyt-Films:  $200 \text{ \AA}$ ,  
maximal angelegte Spannung: 1 V,

- 8 -  
9

Stromdichte:  $30 \text{ mA/cm}^2$ ,  
Niederschlagungszeit: 150 ms,  
Auflösungszeit: 180 ms,  
erhaltene Änderung der optischen Dichte: ca. 0,3,  
maximale Umschaltungszeit: 1 Zyklus pro Sekunde,  
Lebensdauer: einige  $10^6$  Zyklen.

Beispiel 2

## a) Elektrolyt:

Lösungsmittel: 1/3 Azetonitril, 2/3 Methyl-Alkohol,

Salz: 40 g/l AgI,

240 g/l NaI.

Pigmente:  $\text{TiO}_2$ -Pulver mit einer Korngröße im Mykrometerbereich und einer ausreichenden Menge, um eine stabile Haut zu erreichen.

## b) Betriebsbedingungen:

Dicke der Zelle:  $150 \text{ } \mu\text{m}$ ,

maximale Spannung: 1 V,

angelegte Stromdichte:  $20 \text{ mA/cm}^2$ ,

Niederschlagungszeit: 200 ms,

Auflösungszeit: 300 ms,

Änderung der optischen Dichte: ca. 0,3

maximale Umschaltungsgeschwindigkeit: 1 Zyklus pro Sekunde,

Lebensdauer: einige  $10^6$  Zyklen.

- 10 -  
Leerseite

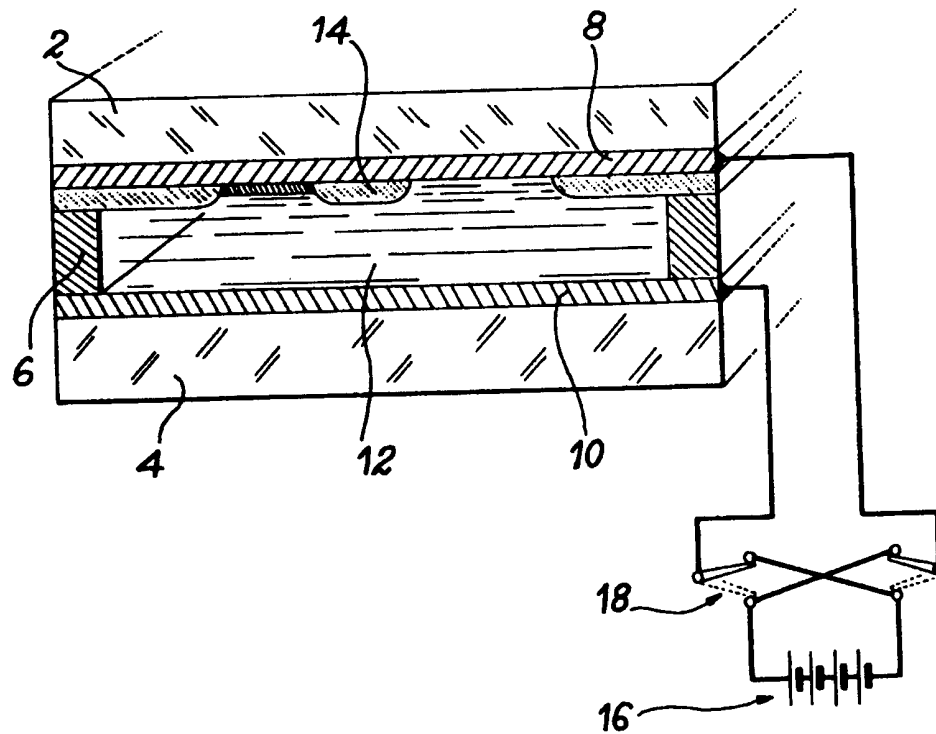
Patentanwälte  
BEETZ-LAMPRECHT-BEETZ  
8000 München 22 - Steindorferstr. 10

Nummer:  
Int. Cl.2:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

27 27 854  
G 09 F 9/00  
21. Juni 1977  
12. Januar 1978

- 11 -

2727854



709882/0749

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**